

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Gašpar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Gašpar

**Utjecaj mravlje kiseline na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka u vodi**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

Članovi ispitne komisije: izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić

doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv.prof.dr.sc. Ani Lončarić Božić, na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog rada.*

*Posebno se zahvaljujem mag.ing.oecoling. Darii Juretić Perišić na vremenu i uloženom trudu tijekom izvođenja eksperimenata te na savjetima i pomoći prilikom pisanja ovog rada.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima, sestri i prijateljima što su mi pomagali i uljepšali ove studentske dane.*

## SAŽETAK

Diklofenak je često korišten nesteroidni, protuupalni, antipiretički lijek dostupan u nizu komercijalnih pripravaka u obliku tableta ili gela. Nakon korištenja, lijek dospijeva u komunalne otpadne vode iz kojih ga je nemoguće u potpunosti ukloniti klasičnim metodama obrade te dospijeva u okoliš zbog čega se nastoje pronaći metode koje bi ga u potpunosti uklonile i time spriječile onečišćavanje okoliša. Fotokatalitički procesi pokazali su se učinkovitima za uklanjanje diklofenaka.

U ovom radu je istraživana mehanizam fotokatalitičke razgradnje farmaceutika u vodi. U tu svrhu primijenjeni su UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesi za razgradnju diklofenaka. Doprinos različitih mehanizama u ukupnoj učinkovitosti fotokatalitičkog procesa obrade voda ispitan je dodatkom mravlje kiseline i natrijevog formijata kao inhibitora fotogeneriranih šupljina,  $h^+$ . Mravlja kiselina se pokazala kao neprikladan inhibitor  $h^+$  mehanizma razgradnje diklofenaka zbog prirode onečišćivala, tj. precipitacije u kiselim uvjetima. Primjenom natrijeva formijata postignut je visok stupanj inhibicije, što nam govori o velikom doprinosu fotogeneriranih šupljina ukupnoj učinkovitosti istraživanih fotokatalitičkih procesa.

**Ključne riječi:** diklofenak, fotokatalitički procesi, mravlja kiselina, titanijev dioksid

## ABSTRACT

Diclofenac is common used non-steroidal, anti-inflammatory, antipyretic drug, available under a number of trade names in the form of tablets or gel. After therapeutic usage, drug is released in municipal wastewater and conventional wastewater treatment methods are found not to efficient for diclofenac removal. Consequently, diclofenac can be detected in the environment; therefore scientific research is aimed to wastewater treatment methods able to remove pollutant as diclofenac to prevent environmental pollution. Photocatalysis is found to be one of the most effective processes for diclofenac removal.

In this research the mechanism of photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water was studied. For this purpose UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for diclofenac removal were applied. Contribution of particular degradation mechanism to overall process efficiency was examined with an addition of formic acid and sodium formiate as photo generated hole,  $h^+$  scavengers. Formic acid isn't appropriate  $h^+$  scavenger, due diclofenac precipitation in acidic conditions. On the other hand, when applying sodium formiate, high inhibition rate was achieved, speaking in favor to important role of photo generated holes in photocatalytic processes efficiency.

**Key words:** diclofenac, photocatalytic process, formic acid, titanium dioxide

## SADRŽAJ:

1. Uvod.....	1
2. Teoretski dio.....	3
2.1. Onečišćenje voda .....	3
2.1.1. Diklofenak.....	4
2.1.1.1. Ekotoksikološki učinci diklofenaka .....	5
2.2. Obrada otpadnih voda.....	7
2.2.1. Prethodna obrada otpadne vode .....	7
2.2.2. Primarna obrada otpadne vode.....	7
2.2.2.1. Fizikalni procesi obrade otpadne vode .....	7
2.2.2.2. Kemijski procesi obrade otpadne vode .....	7
2.2.2.3. Fizikalno-kemijski procesi obrade otpadne vode .....	8
2.2.3. Sekundarna obrada otpadne vode .....	8
2.2.3.1. Biološki procesi obrade .....	8
2.2.4. Tercijarna obrada otpadne vode .....	12
2.2.5. Napredni oksidacijski procesi obrade otpadne vode .....	12
2.3. Fotokataliza .....	13
2.3.1. $\text{TiO}_2$ fotokataliza .....	14
2.3.2. Mehanizmi $\text{TiO}_2$ fotokatalize.....	14
2.3.3. Hvatači reaktivnih radikalskih vrsta .....	16
2.3.3.1. Mravlja kiselina.....	16
2.3.3.2. Natrijev formijat .....	17
3. Eksperimentalni dio.....	18
3.1. Kemikalije .....	18
3.2. Instrumenti.....	19
3.3. Analitičke metode.....	20
3.3.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC).....	20
3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC analiza) .....	21
3.4. Plan i provedba eksperimenata .....	22
3.5. Rezultati i rasprava .....	24
4. Zaključak .....	32
5. Literatura .....	33
6. Životopis.....	38

## 1.Uvod

Zaštita okoliša je skup odgovarajućih mjera kojima je cilj sprječavanje opasnosti za okoliš, sprječavanje nastanka šteta i/ili onečišćivanja okoliša, smanjivanje i/ili otklanjanje šteta nanesenih okolišu te povrat okoliša u stanje prije nastanka štete.<sup>1</sup> Onečišćenje je izravno ili neizravno unošenje, kao posljedica ljudske aktivnosti, tvari, vibracija, topline ili buke u zrak, vodu ili zemlju, što može biti štetno za zdravlje ljudi ili kvalitetu okoliša, može dovesti do oštećenja materijalne imovine ili narušiti ili umanjiti vrijednost i ostale legitimne načine korištenja okoliša. Onečišćenje okoliša je promjena stanja okoliša uslijed nedozvoljene emisije ili drugog štetnog djelovanja, ili utjecaja zahvata koji može promijeniti kakvoću okoliša.<sup>1</sup> Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih ekoloških problema današnjice. Okoliš mogu onečistiti razne tvari koje više nisu u uporabi, ispušni plinovi automobila i tvornica, razne kemikalije, a među njima i farmaceutici, koji dospijevaju u otpadne vode pa zatim u okoliš.

Danas farmaceutici predstavljaju sve veći problem u okolišu. U okoliš dolaze iz otpadnih voda farmaceutske industrije te komunalnih otpadnih voda zbog nemogućnosti njihovog potpunog uklanjanja prilikom obrade otpadne vode. Prisutnost lijekova u okolišu sve je češće predmet znanstvenog interesa i istraživanja što rezultira većim brojem izvješća o detekciji lijekova u raznim uzorcima iz okoliša.<sup>2</sup> Za zdravstvenu zaštitu ljudi u Europi je odobreno oko 3000 aktivnih farmaceutskih tvari te se očekuje stalno povećanje tog broja uslijed znanstvenog napretka medicine, porasta stanovništva, poboljšanja zdravstvene zaštite i očekivanog duljeg životnog vijeka ljudi.<sup>3</sup> Najveći problem prisutnosti farmaceutika u okolišu je povećanje rezistencije mikroorganizama na određene farmaceutike zbog njihove stalne emisije u okoliš. Još nisu donesena zakonska ograničenja koja bi limitirala ispuštanje farmaceutika te njihove koncentracije u površinskim, podzemnim vodama te poljoprivrednim i drugim tlima.<sup>4</sup> Najznačajniji put ulaska farmaceutika u okoliš je putem efluenta komunalnih uređaja za obradu otpadnih voda na kojima ih se ne može efikasno ukloniti. Farmaceutici su dizajnirani s ciljem specifičnog djelovanja u biološkim sustavima te ukoliko dospiju u okoliš, predstavljaju problem zbog mogućeg štetnog djelovanja na pojedine organizme u ekosustavima, mogu narušiti ekosustave i bioraznolikost te štetno djelovati na ljudsko zdravlje.<sup>5</sup> Zbog toga su istraživanja u svrhu utvrđivanja koncentracija i vrsta najzastupljenijih farmaceutika u okolišu te potencijalnih metoda za njihovo uklanjanje od iznimne važnosti.

Zbog zakonski nereguliranih graničnih vrijednosti emisija te nedovoljno poznatog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje, farmaceutici spadaju u skupinu takozvanih "novih onečišćujućih tvari".<sup>6,7</sup> Osim što u okoliš dospijevaju iz komunalnih uređaja za obradu otpadnih voda, također u okoliš mogu ući iz industrijskih postrojenja za farmaceutske proizvodnju, bolnica, životinjskih farmi, odlagališta otpada pa čak i groblja. Najčešće se u okolišu mogu pronaći diklofenak, estradioli, antidepresivi, antiepileptici.<sup>8,9</sup>

Kako je najčešći put ulaska farmaceutika u okoliš putem komunalnih otpadnih voda, te se konvencionalne metode za obradu komunalnih otpadnih voda nisu pokazale dovoljno učinkovitima za uklanjanje takvog tipa onečišćenja, nameće se potreba za dodatnim stupnjem pročišćavanja otpadnih voda. Za uklanjanje malih koncentracija zaostalih bionerazgradivih i nerijetko toksičnih tvari prikladnima su se pokazale napredne oksidacijske tehnologije. S ciljem minimiziranja troškova i razvoja jeftinih, dostupnih i ekološki prihvatljivih tehnologija, sve se veća pažnja pridaje fotokatalizi sa titanijevim dioksidom kao fotokatalizatorom. U ovom radu modelnu otpadnu vodu farmaceutika diklofenaka obradili smo fotokatalitičkim procesom UV/TiO<sub>2</sub> te istim procesom uz dodatak oksidansa, vodikovog peroksida UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cilj je ovog rada bio istražiti utjecaj mravlje kiseline na učinkovitost uklanjanja diklofenaka istraživanim fotokatalitičkim procesima.



## 2. Teoretski dio

### 2.1. Onečišćenje voda

Rastom čovječanstva raste i potrošnja čiste vode te se stvaraju sve veće količine otpadne vode onečišćene različitim organskim i anorganskim onečišćivalima. Onečišćenje prirodnih čistih voda je svako odstupanje od normalnog prirodnog, fizičkog i biološkog sastava i svojstava koje ima neželjene posljedice po zdravlje čovjeka, ostalih živih organizama te na ekosustav općenito.<sup>10</sup> Izvori onečišćenja voda su industrijski, poljoprivredni, komunalni, gradska naselja, kisele kiše, odlagališta otpada, promet.<sup>10</sup>

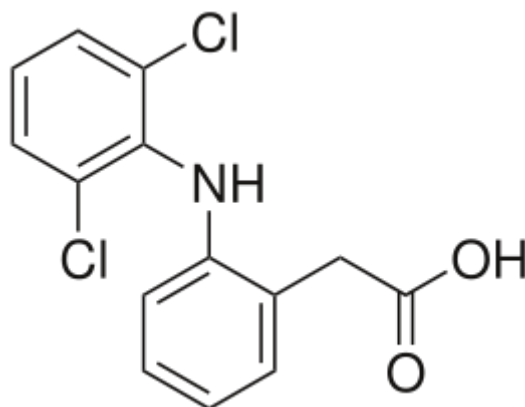
Zbog sve veće proizvodnje i potrošnje lijekova, sve je češća pojava malih koncentracija u otpadnim, ali čak i podzemnim i pitkim vodama. Nastavljanjem ovakvih trendova može se očekivati "ljekovita kontaminacija" pitke vode koja će postati uzrokom raznih medicinskih poremećaja. Prvi znakovi zaraze farmaceuticima pojavljuju se u prirodi, gdje su ekološki poremećaji postali mjerljiva veličina: pomor ptica, poremećaj ponašanja riba, nestanak nekih biljnih vrsta.

Karakteristike otpadnih voda farmaceutske industrije ovise o proizvodnji određenog proizvoda. Sastav otpadnih voda ovisi o polaznoj sirovini, tehnološkim procesima i postupcima te o otpadnim produktima.<sup>11</sup> Specifična onečišćenja koja mogu dospjeti u otpadne vode farmaceutske industrije su organska otapala, katalizatori, aditivi, neizreagirani reaktanti, međuprodukti te ostaci aktivnih farmaceutskih tvari.<sup>11</sup> Glavna prednost farmaceutskih otpadnih voda je njihov poznat sastav, zbog kojeg je omogućena ciljana obrada takve vode te uklanjanje njezinih karakterističnih onečišćenja. Prije nego li se farmaceutska otpadna voda ispusti u okoliš, potrebno ju je obraditi na odgovarajući način kako bi se zadovoljili zakonom propisani uvjeti i granične vrijednosti emisija. Veći problem pri obradi predstavljaju komunalne otpadne vode čiji točan sastav nije poznat.<sup>4</sup>

Koncentracije farmaceutskih spojeva u komunalnim otpadnim vodama su niske, ali dovoljne da djeluju na živi svijet zbog njihove velike biološke aktivnosti.<sup>12</sup>

### 2.1.1. Diklofenak

Jedan od farmaceutika koji se često pojavljuje u otpadnim vodama je diklofenak ili 2-[(2,6-diklorfenil)amino] benzenoetena kiselina, kemijske formule;  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ . Kemijska struktura diklofenaka prikazana je na Slici 1.



**Slika 1.** Kemijska struktura diklofenaka

Diklofenak je često korišten nesteroidni, protuupalni, antipiretički lijek koji se primjenjuje u obliku oralnih tableta ili kao gel. Najčešće korišten komercijalni pripravak diklofenaka je Voltaren. Upotrebljava se za liječenje upalnog, degenerativnog ili izvanzglavnog reumatizma, bolnog stanja kičme, akutnog napada gihta, posttraumatskih i postoperativnih bolnih i upalnih stanja.<sup>13</sup>

Problem diklofenaka kao i ostalih farmaceutika je u tome što ga je nemoguće u potpunosti eliminirati uobičajenim postupcima obrade komunalnih otpadnih voda te se pokušavaju pronaći prikladne metode za njegovo uklanjanje. Tijekom revizije Okvirne direktive o vodama<sup>14</sup> predloženo je da se diklofenak klasificira kao prioritetna tvar u području vodne politike, što bi značilo da se mora pratiti zbog svog mogućeg negativnog utjecaja na okoliš. Diklofenak je 2013. godine uvršten u tzv. „watch“-listu (listu tvari čiji će se utjecaj na okoliš detaljno razmatrati u budućem razdoblju) u Direktivi o prioritetnim tvarima u području vodne politike, koja zahtijeva njegovo praćenje djelovanja na okoliš u državama članicama.<sup>15</sup> Već pri koncentraciji manjoj ili jednakoj 1  $\mu\text{g/L}$  diklofenak je štetan za okoliš.<sup>16</sup> Oralnom primjenom, oko 60-70% diklofenaka se izluči urinom, a 20-30% putem stolice u obliku

njegovih metabolita.<sup>17</sup> Većina diklofenaka se metabolizira u ljudskom organizmu dok se oko 1% izlučuje u nepromijenjenom obliku.<sup>18</sup>

Metaboliziranje diklofenaka odvija se u šest faza, a dva najvažnija produkta metabolizma su 4'-hidroksidiklofenak i 5-hidroksidiklofenak.<sup>19</sup> Istraživanja i analize u ovom području provode se kako bi se poboljšala eliminacija diklofenaka tijekom konvencionalne obrade komunalnih otpadnih voda koja najčešće podrazumijeva mehaničku i biološku obradu. Slabo je biorazgradiv tako da se tijekom biološke obrade samo manji dio ukloni pomoću aktivnog mulja ili drugih tehnika obrade i pomoćnih sredstava pri obradi.<sup>18</sup>

Maksimalne koncentracije diklofenaka izmjerene u otpadnim vodama kreću se između 0,44 i 7,1 µg/L dok se srednje koncentracije kreću između 0,11 i 2,3 µg/L.<sup>14</sup> Visoke koncentracije pojavljuju se u farmaceutskim i bolničkim otpadnim vodama čije su vrijednosti znatno veće nego u običnim komunalnim otpadnim vodama. Komunalne otpadne vode su odraz potrošnje diklofenaka u pojedinim područjima, a potrošnja se uvelike razlikuje između pojedinih država a također i unutar same države.<sup>18</sup>

Zabilježeno je da godišnja potrošnja diklofenaka iznosi od 195 do 940 mg po stanovniku ovisno o državi.<sup>17</sup>

Koncentracije u površinskim vodama obično su ispod 100 ng/L,<sup>20</sup> u nekim područjima su veće ali ne prelaze 500 ng/L.<sup>21</sup> Što se tiče podzemnih voda, koncentracije diklofenaka su uglavnom niske i ispod područja detekcije, mala prekoračenja zabilježena su u Njemačkoj i Španjolskoj.<sup>22</sup> U vodama za piće koncentracija diklofenaka je ispod ili samo malo iznad granice detekcije (1-7 ng/L).<sup>23</sup>

#### **2.1.1.1. Ekotoksikološki učinci diklofenaka**

Ispitivanja kronične toksičnosti diklofenaka provode se promatranjem smrtnosti embrija i ličinki vodenih organizama tijekom 48 sati u vodi do 10-ak dana nakon unošenja diklofenaka u njihovo vodno područje te se općenito promatraju promjene u živim organizmima kako bi se procijenio utjecaj diklofenaka i njegova toksičnost.<sup>24</sup> U literaturi se mogu pronaći istraživanja gdje se ispitivao utjecaj diklofenaka na točno određene žive organizme u vodi. Jedan od njih je *Oncorhynchus mykiss* (kalifornijska pastrva), koja je bila izložena utjecaju diklofenaka 28 dana. Uočene su promjene u strukturi jetre, promjene u

glikogenu jetre te u bjelančevinama u bubregu. Prve promjene na istraživanom organizmu uočene su već pri koncentraciji od 1 µg/L diklofenaka u vodi.<sup>25</sup>

Općenito veće koncentracije diklofenaka imaju negativan učinak na živi svijet u vodama. Izlučivanjem iz ljudskog organizma, metaboliti diklofenaka dospijevaju u vodeni okoliš gdje mijenjaju metabolizam živih bića, onesposobljavaju ih te negativno utječu na razvoj embrija i ličinki, stoga je koncentracije diklofenaka u vodenom okolišu potrebno smanjiti.<sup>26</sup>

S obzirom na veliko zanimanje javnosti prati se sudbina diklofenaka od mjesta njegove potrošnje pa sve do njegovog dospijevanja u otpadne vode. Prate se mehanizmi sorpcije i biotransformacije kao i njegova razgradnja.<sup>18</sup>

## **2.2. Obrada otpadnih voda**

Kod konvencionalne obrade otpadnih voda, najčešće ćemo naići na podjelu na prethodnu, primarnu, sekundarnu i tercijarnu obradu.

### **2.2.1. Prethodna obrada otpadne vode**

Prethodna obrada podrazumijeva odstranjivanje velikih i grubih onečišćivala te izjednačavanje sastava otpadne vode. Koriste se sita, mreže i rešetke koje hvataju suspendirane tvari kao što su lišće, tkanine, iverje i granje, zatim pjeskolovi za odvajanje šljunka, pijeska i mineralnih čestica kako nebi došlo do začepljenja cjevovoda. Često se koriste i mastolovi za uklanjanje masti i ulja na kojima se zadržava oko 80 % masnih tvari.

### **2.2.2. Primarna obrada otpadne vode**

Primarna obrada obuhvaća uklanjanje krutih tvari zaostalih iz prethodne obrade, uklanjanje suspendiranih i samotaloživih čestica fizikalnim, kemijskim te fizikalno-kemijskim procesima obrade.

#### **2.2.2.1. Fizikalni procesi obrade otpadne vode**

Fizikalni procesi obrade podrazumijevaju odstranjivanje krutih i netopivih tvari zaostalih iz prethodnog stupnja obrade uređajima za uklanjanje takvih onečišćivala kako bi se spriječilo začepljenje sustava za obradu i osigurao neometani rad sustava.

#### **2.2.2.2. Kemijski procesi obrade otpadne vode**

Kemijski procesi uključuju kemijske pretvorbe tvari i razgradnju prisutnih onečišćivala u vodi. Kada govorimo o procesima kemijske oksidacije možemo ih podijeliti na klasične procese koji uključuju postupak dodavanja oksidacijskog sredstva za razgradnju onečišćenja te na napredne oksidacijske procese koji se temelje na djelovanju hidroksilnih radikala.<sup>27</sup>

### **2.2.2.3. Fizikalno-kemijski procesi obrade otpadne vode**

Fizikalno-kemijske metode obuhvaćaju procese kao što su destilacija, adsorpcija, koagulacija/flokulacija te membranske procese.

Adsorpcija je jedan od fizikalno-kemijskih postupaka koji se pokazao kao najbolji kod uklanjanja diklofenaka. Adsorpcija je sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbat). Kao adsorbens često se koristi aktivni ugljen. Osim aktivnog ugljena, mogu se koristiti i zeoliti, gline te različiti sintetski polimeri. Učinkovitost postupka ovisit će o površinskom afinitetu adsorbensa (aktivni ugljen) i adsorbata (onečišćivala u vodi), o pH, temperaturi vode, površini i strukturi pora adsorbensa, vremenu zadržavanja te značajkama adsorbata.<sup>28</sup> Prednosti postupka su jednostavnost te fleksibilnost izvedbe i provedbe procesa, visok stupanj pročišćavanja, mala osjetljivost na toksične supstance.

Glavni nedostatak je visoka cijena adsorbensa te potreba za njegovim zbrinjavanjem nakon uporabe zbog čega se pokušavaju pronaći alternativni postupci.<sup>29</sup>

Istraživanjima učinkovitost komercijalnog adsorpcijskog sustava za uklanjanje farmaceutika iz otpadnih voda, nađeno je da uklanjanje diklofenaka iznosi od 84-99% dok je uklanjanje nekih drugih spojeva znatno manje. Unatoč velikoj učinkovitosti, postupak se mora pažljivo provoditi jer učinkovitost obrade opada tijekom vremena zbog zasićenja adsorpcijskih centara.<sup>30</sup>

### **2.2.3. Sekundarna obrada otpadne vode**

Sekundarna obrada podrazumijeva biološku obradu otpadne vode kontroliranim dodavanjem i rastom posebnih mikroorganizama uz dodavanje potrebnog kisika za oksidaciju pri čemu se smanjuju organska onečišćenja na prihvatljivu razinu. Koriste se biološki reaktori, filtri sa nasadenim mikroorganizmima i procesi s aktivnim muljem.<sup>28</sup>

#### **2.2.3.1. Biološki procesi obrade**

Biološki procesi su najjeftiniji procesi obrade otpadne vode. Prihvatljivi su za okoliš jer se obrada zasniva na upotrebi mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari. Tradicionalno se koriste za obradu komunalne otpadne vode opterećene organskim spojevima.

Temelje se na uporabi mikroorganizama koji svojim metabolizmom i enzimatskim procesima razgrađuju onečišćenja prisutna u vodi.<sup>31</sup> Također, u većini slučajeva biološki procesi još uvijek su vodeća tehnika za obradu otpadne vode farmaceutske industrije. U sklopu metaboličkog procesa, kemijska struktura aktivne farmaceutske tvari mijenja se biotransformacijom, biorazgradnjom te abiotičkim transformacijama što često rezultira promjenom u njezinim fizikalno-kemijskim i farmaceutskim svojstvima.<sup>32</sup> Općenito su otapala, aktivne farmaceutske tvari, međuprodukti te polazne sirovine, pa tako i diklofenak, biološki teško razgradive tvari te mogu utjecati na učinkovitost biološkog procesa koji se primjenjuje za obradu otpadne vode. Koliko će farmaceutika biti uklonjeno ovisi o kemijskim i biološkim značajkama spoja koji se uklanja, o značajkama otpadne vode, uvjetima provedbe procesa te o primijenjenoj tehnologiji.<sup>33</sup>

### ***Aerobni procesi***

Aerobni biološki procesi obrade otpadnih voda zasnivaju se na dodavanju kisika kako bi se razgradile organske tvari pri čemu će nastati ugljikov dioksid, voda i nerazgradivi ostatak.

Najčešće korišteni procesi sa kisikom su postupak s aktivnim muljem i membranski bioreaktor.<sup>34</sup>

Konvencionalni postupak s aktivnim muljem osnova je obrade komunalnih otpadnih voda te je često korišten biološki postupak za uklanjanje farmaceutika iz otpadnih voda.

Prednosti postupka su relativno niski investicijski troškovi u usporedbi s drugim tehnologijama, relativno jednostavna izvedba uređaja, visok stupanj eliminacije ukupne suspendirane tvari, dobra eliminacija kisika i dušika kod nitrifikacije i denitrifikacije te ekološki prihvatljiviji proces u usporedbi s kemijskom oksidacijom klorom.

Nedostaci su potrošnja energije zbog sustava aeracije te proizvodnja velikih količina mulja kojeg je potrebno obraditi prije odlaganja. Čimbenici koji će utjecati na učinkovitost postupka s aktivnim muljem su hidrauličko vrijeme zadržavanja, temperatura, pH, otopljeni kisik, mikrobna zajednica te prisutnost toksičnih i biološki teže razgradivih tvari.<sup>35</sup> Istraživanjima na farmaceuticima, između nekoliko istraženih nesteroidnih protuupalnih lijekova biorazgradivost diklofenaka je bila manja od 25%, dok je biorazgradnja ibuprofena i

ketoprofena bila veća od 75% i upravo tu se može vidjeti kako se diklofenak teško uklanja tijekom konvencionalne obrade otpadnih voda zbog svoje slabe biorazgradivosti.<sup>35</sup> Za diklofenak, glavni mehanizam uklanjanja iz otpadne vode je adsorpcija na aktivni mulj, koja značajno varira u ovisnosti o pH vrijednosti. Karboksilno kiselinska grupa diklofenaka negativno je nabijena u neutralnom pH te tako odbija negativno nabijeni mulj. U kiselim uvjetima diklofenak postaje neutralan te se može adsorbirati na mulj, dakle sniženjem pH poboljšava se uklanjanje diklofenaka iz vode adsorpcijom na aktivnom mulju.<sup>36</sup>

Membranski bioreaktor (MBR). MBR tehnologija je spoj konvencionalne obrade otpadne vode aktivnim muljem i membranske filtracije čime se dobiva tehnologija pročišćavanja koja ima niz prednosti pred klasičnom biološkom obradom. Efluent kao produkt obrade otpadne vode u MBR sustavu sadrži vrlo nisku koncentraciju bakterija, ukupnih suspendiranih krutih čestica, organskih spojeva i fosfora. Moguća je potpuna kontrola hidrauličkog vremena zadržavanja, nema stvaranja pjene, ne zahtjeva puno prostora te postoji mogućnost nadogradnje postojećeg sustava.

Najveći nedostatak su visoki troškovi zbog potrošnje energije za provjetravanje membrane te skupo održavanje.

Učinkovitost procesa ovisi o starosti i koncentraciji mulja, sastavu otpadne vode, postojanju anoksnih i anaerobnih zona, temperaturi, pH i vodljivosti.<sup>37</sup> MBR tehnologija učinkovito može ukloniti cijeli niz mikroonečišćivala i spojeva koji su otporni na obradu aktivnim muljem te smanjuju zamućenost vode koja se obrađuje. U istraživanju provedenom 2012. godine od strane T. Trinha i suradnika uklanjanje diklofenaka je bilo nepotpuno i iznosilo je od 24 do 68%.<sup>38</sup>

Većina farmaceutika bolje će se ukloniti MBR metodom te se sve više radi na razvitku membranskih bioreaktora koji mogu rezultirati većom eliminacijom diklofenaka iz vode. Membranski bioreaktor može se koristiti zajedno sa aktivnim ugljenom u prahu pri čemu je potrebno manje čistiti membrane, dobro uklanjaju mikroonečišćenja te uvelike povećavaju postotak eliminacije diklofenaka iz vode u odnosu na sami MBR bez dodataka jer aktivni ugljen može adsorbirati diklofenak na svoju površinu.<sup>39</sup>



### ***Anaerobni procesi***

Anaerobna razgradnja je biokemijski proces u kojem se biorazgradivi organski spojevi razgrađuju mikrobiološkim procesima bez prisutnosti kisika. Tijekom razgradnje nastaje ugljikov dioksid, metan i voda te mnogo manje novih stanica nego kod aerobne razgradnje. Na provedbu procesa utječu vrsta i sastav spoja, temperatura, pH, raspoloživost hranjivih tvari, prisutnost toksičnih i inhibirajućih komponenata, miješanje, hidrauličko vrijeme zadržavanja te vrijeme zadržavanja čvrste tvari.

Neke od prednosti u odnosu na aerobne procese su mogućnost pročišćavanja jako opterećenih voda, mala proizvodnja mulja zbog sporijeg rasta mikroorganizama, te proizvodnja energije iz metana koji nastaje kao nusprodukt anaerobne razgradnje organske tvari.

Nedostaci su manja učinkovitost od aerobnih procesa, mogućnost oksidacije dušikovih spojeva, te velika osjetljivost na male promjene procesnih parametara. Anaerobna obrada otpadnih voda provodi se u različitim tipovima reaktora. UASR reaktor (engl. up-flow anaerobic stage reactor) pokazao se učinkovit za obradu otpadnih voda farmaceutske industrije koje sadrže visoke koncentracije organskih spojeva.<sup>40</sup>

#### **2.2.4. Tercijarna obrada otpadne vode**

Tercijarna obrada uključuje različite procese obrade vode koji se izvode nakon sekundarne obrade da bi se ispunili specifični zahtjevi kvalitete izlazne vode, ovisno o propisima odnosno o recipijentu u kojega se ispuštaju obrađene otpadne vode. To se najčešće odnosi na ispuštanje u "osjetljive" vode podložne eutrofikaciji. Tercijarna obrada može uključivati uklanjanje suspendiranih tvari filtracijom, sedimentacijom, mikrofiltracijom ili centrifugiranjem, uklanjanje otopljenih organskih spojeva ultrafiltracijom, obradom sa Cl, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> i drugim oksidantima, obradom vode pomoću električnog ili magnetskog polja, uklanjanje otopljenih anorganskih materijala, uklanjanje bakterija i virusa oksidacijom, zračenjem i ionizacijom s teškim metalima, te dezinfekcija pomoću klora, ozona i ultraljubičastih zraka. Koriste se složene tehnologije, uglavnom za svaku grupu onečišćivala posebno. Tercijarna faza obrade može biti obavezna ili se izvodi kao posebna faza, ovisno o vrsti otpadne vode i učinkovitosti sekundarne faze obrade.<sup>28</sup> Jedna od alternativa konvencionalnim kemijskim postupcima kao što su kloriranje, ozonacija i sl. su i napredni oksidacijski procesi.

#### **2.2.5. Napredni oksidacijski procesi obrade otpadne vode**

Napredak na području kemijske obrade voda i otpadnih voda dovelo je do razvoja niza procesa nazvanih napredni oksidacijski procesi. Ovi procesi su pokazali visok potencijal u obradi onečišćenja prisutnih u niskim i visokim koncentracijama u različitim tipovima otpadnih voda te predstavljaju alternativu tradicionalnim biološkim, fizikalnim i kemijskim metodama obrade otpadnih voda.

Naprednim oksidacijskim procesima smatraju se procesi u kojim se organska tvar oksidira hidroksil radikalima pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Kada u nekoj reakciji oksidacije nastanu reaktivni slobodni radikali, slijede naknadne oksidacijske reakcije između nastalih radikala i drugih reaktanata sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti. Hidroksilni radikal kao neselektivni oksidans sa svojim oksidacijskim potencijalom gotovo potpuno pretvara organsku tvar u vodu i CO<sub>2</sub>. Procesu su zanimljivi jer se odvijaju pri blagim reakcijskim uvjetima. U ovu grupu procesa spadaju ozonizacija, fotokataliza, visokonaponsko električno pražnjenje, Fentonov i Fentonu slični procesi u

kojima se stvaranje hidroksil radikala iz oksidansa postiže pomoću UV zračenja. Učinkovitost ovih procesa ovisi o brzini stvaranja slobodnih radikala i vremenu kontakta između radikala i organskih spojeva.

Glavna prednost u odnosu na klasične metode obrade otpadnih voda je njihova izrazito destruktivna priroda čiji je rezultat djelomična ili potpuna mineralizacija organskih tvari te uklanjanje nekih toksičnih metala koji su prisutni u otpadnim vodama. Ove se tehnologije ubrajaju u grupu niskootpadnih i bezotpadnih tehnologija obrade otpadnih voda, pa se njihovom primjenom smanjuje potreba za sekundarnom obradom. Primjena naprednih oksidacijskih tehnologija za rješavanje problematike otpadnih voda u skladu je s načelima održivog razvitka.<sup>41</sup>

### **2.3. Fotokataliza**

Jedan od uspješnijih načina uklanjanja onečišćivala iz otpadnih voda je primjena procesa fotokatalize. Reakcije razgradnje onečišćujućih tvari fotokatalizom uglavnom su reakcije oksidacije čiji je krajnji cilj prevođenje onečišćujućih tvari organskog porijekla u jednostavne i bezopasne tvari. Fotokataliza je kemijska reakcija koju aktivira UV svjetlost, odvija se fotokatalitička razgradnja sa ili bez dodatka oksidacijskog sredstva. Pogodan je za transformaciju postojećih organskih onečišćivala i obradu voda s visokim sadržajem KPK (kemijska potrošnja kisika).<sup>42</sup>

U otpadnim vodama mogu se nalaziti uz teško razgradljive postojeće organske spojeve i teški metali te ulja. Uklanjanje metalnih iona koji predstavljaju izuzetno veliku opasnost za zdravlje ljudi provodi se reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpci fotokatalizatora te se na taj način metalni ioni prevode u manje toksične ili netoksične tvari. Također se karboksilne kiseline, alkoholi, fenolni derivati ili klorirani aromatski spojevi mogu fotokatalitički razgraditi, neovisno o njihovoj molekularnoj strukturi, na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline. Općenito proces uzrokuje mineralizaciju organskih onečišćivala do ugljikovog dioksida i vode bez nastanka opasnih međuprodukata.<sup>43</sup>

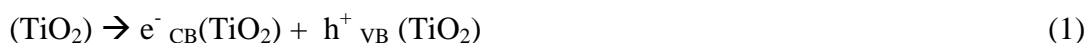
### 2.3.1. TiO<sub>2</sub> fotokataliza

Titanij (IV) oksid je kemijski i biološki inertan, fotokatalitički aktivan stabilan materijal koji se relativno lako proizvodi i koristi. Učinkovito ubrzava reakcije, nije opasan po ljude ni okoliš, a cijenom je pristupačan. Primjenjiv je u širokom rasponu koncentracija onečišćenja, posjeduje odlična pigmentacijska svojstva, visoku UV apsorpciju, osigurava potpunu mineralizaciju gotovo svih organskih onečišćenja te omogućava uklanjanje toksičnih spojeva i štetnih metala. Koristi se za dezinfekciju i detoksikaciju vode za piće.<sup>43</sup>

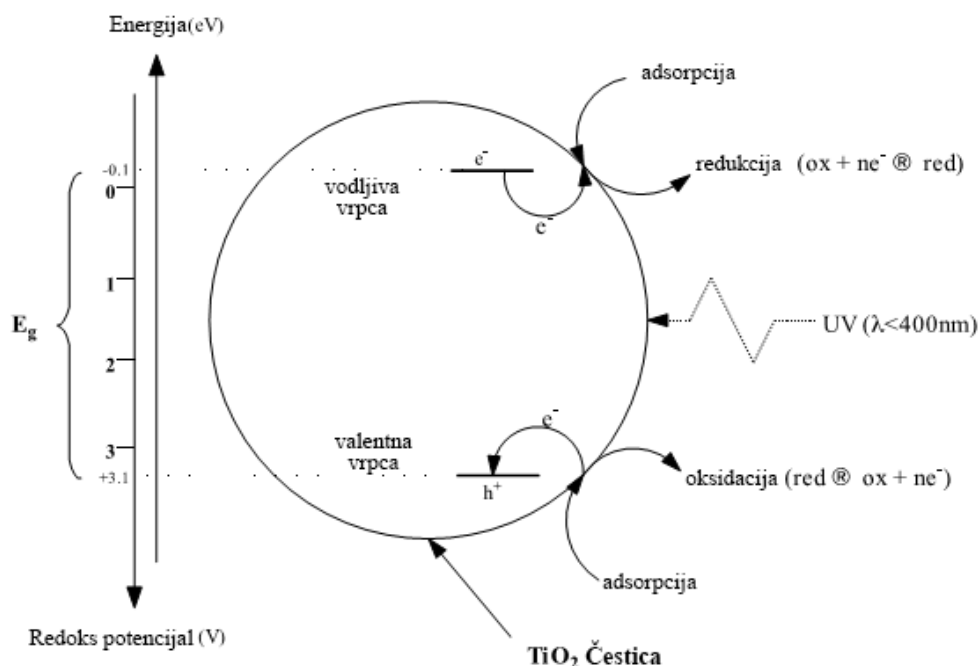
Glavni nedostatak procesa fotokatalize je relativno uzak apsorpcijski spektar valnih duljina za čisti TiO<sub>2</sub> te veliki investicijski i operativni troškovi procesa. Učinkovitost procesa se može povećati dopiranjem TiO<sub>2</sub> katalizatora različitim metalnim kationima s ciljem proširenja apsorpcijskog spektra valnih duljina te kombinacijom različitih naprednih oksidacijskih procesa. TiO<sub>2</sub> fotokataliza odvija se pri sobnoj temperaturi i nema pojave sekundarnog onečišćenja.<sup>44</sup>

### 2.3.2. Mehanizmi TiO<sub>2</sub> fotokatalize

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). One su odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži dopuštene energijske nivoe za elektrone, naziva se zabranjena zona Eg. Kada se poluvodič izloži svjetlosti nižih valnih duljina koja odgovara energiji jednakoj ili većoj od energije zabranjene zone poluvodiča (cca 3,2 eV za anatazni kristalni oblik TiO<sub>2</sub>), elektron u valentnoj vrpici se pobuđuje i prelazi u vodljivu vrpcu pri čemu nastaje šupljina. Šupljine putuju u suprotnom pravcu od pravca gibanja elektrona.<sup>45</sup> Većina nastalih parova elektron-šupljina se ili rekombinira u masi otopine ili difundira na površinu TiO<sub>2</sub> gdje dolazi do rekombinacije i oslobađanja topline:<sup>43</sup>



Pobuđeni elektroni koji se nalaze u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja.<sup>46</sup>



**Slika 2.** Prikaz fotokatalize i energije zabranjene zone fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$

Fotogenerirani parovi elektron-šupljina  $h^+ e^-$ , mogu se ili rekombinirati uz oslobađanje topline, ili odvojenim putevima doći do površine poluvodičkog materijala gdje mogu reagirati s vrstama adsorbiranim na površini. Pozitivne šupljine reagiraju s adsorbiranim molekulama vode, dajući hidroksilne radikale ( $\bullet\text{OH}$ ). Šupljine i hidroksilni radikali oksidiraju organske molekule na površini  $\text{TiO}_2$ . Elektroni u vodljivoj vrpici reduciraju kisik pri čemu nastaje superoksidni radikal ( $\text{O}_2\bullet$ ).<sup>46</sup> U fotokatalitičkoj razgradnji onečišćivala, kada se procesi redukcije kisika i oksidacije onečišćivala ne odvijaju istovremeno, dolazi do nakupljanja elektrona u vodljivoj vrpici što uzrokuje rekombinaciju parova elektron-šupljina, a to umanjuje fotokatalitičku djelotvornost. Dakle, djelotvorno trošenje elektrona je bitno da potiče fotokatalitičku oksidaciju. Najvažniji i temeljni elementi za uspješan fotokatalitički sustav su katalizator, izvor svjetla i konfiguracija reaktora, čiji je dizajn vrlo složen. Tip zračenja i smještaj izvora svjetla u reaktorskom sustavu dominantni su za dizajn fotoreaktora.<sup>47</sup>

### 2.3.3. Hvatači reaktivnih radikalskih vrsta

Napredni oksidacijski procesi, među kojima i fotokatalitički temelje se na razgradnji onečišćivala *in situ* formiranim radikalskim vrstama. Radikalske vrste kao npr  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  ili pak generirani parovi elektron-šupljina  $h^+$ ,  $e^-$  u slučaju fotokatalitičkog procesa glavni su nosioci aktivnosti procesa. Razgradnju onečišćivala može inhibirati prisutnost hvatača reaktivnih vrsta, tzv. „scavengera“ tj. tvari koje vrlo brzo reagiraju sa prisutnim radikalima te dolazi do njihovog neproduktivnog trošenja. Neke tvari zbog svoje strukture sklonije su reakciji sa određenim radikalskim vrstama, te se ponašaju kao selektivni hvatači radikala inhibirajući jedan mehanizam razgradnje. Primjer takvih tvari su 2-propanol, p-benzokinon, mravlja kiselina, t-butanol, jodid i drugi.<sup>48,49</sup>

#### 2.3.3.1. Mravlja kiselina

Mravlja kiselina najjednostavnija je karboksilna kiselina kemijske formule  $\text{HCOOH}$ . To je bistra bezbojna tekućina oštra prirodna mirisa. Luče je mravi po čemu je i dobila ime. Nalazi se u žalcu mrava i pčela, u znoju, mokraći, meduzi, gusjenici te u nekim biljkama. Jaka je i reducirajuća organska kiselina. Može otapati mnoge metale, a potom se razvija vodik i nastaju njezine soli, formijati.

Dobiva se kao sporedni proizvod u proizvodnji octene kiseline, a rabi se u kožarstvu i proizvodnji kaučuka, za bojenje vune, konzerviranje voćnih sokova i silažu krme. Danas je to najjeftinija organska kiselina pa se u tehnologiji sve više upotrebljava umjesto drugih organskih kiselina.<sup>50</sup>

Među ostalim, mravlja kiselina zbog svoje jednostavne jedno-uglične strukture, i velikog afiniteta ka adsorpciji pokazala se kao pogodan „scavenger“ za fotogenerirane šupljine ( $h^+$ ) na površini poluvodiča u fotokatalitičkim procesima obrade vode.<sup>49</sup>

### 2.3.3.2. Natrijev formijat

Natrijev formijat je natrijeva sol mravlje kiseline. Kemijska formula mu glasi  $\text{HCO}_2\text{Na}$ . Kao sol slabe kiseline ( $\text{HCOOH}$ ) i jake baze ( $\text{NaOH}$ ), otopina natrijevog formijata u vodi reagira lužnato:



Lako se otapa u vodi.

Neki dijelovi koprive pored mravlje kiseline sadrže i natrijev formijat. Koristi se kao dodatak hrani pod oznakom E237, u tiskarskoj industriji, kao pufer u jakim kiselinama za povećanje pH, te se ponekad upotrebljava na aerodromima kao sredstvo za odstranjivanje leda. Može se koristiti i kao antifriz u pokusima difrakcije X-zraka na proteinskim kristalima koji se obično izvode pri temperaturi od 100 K da se smanji utjecaj radijacije.<sup>51</sup>

Natrijev formijat također se koristi i kao scavenger fotogeneriranih šupljina,  $h^+$ .<sup>52</sup>

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Kemikalije

Pri izvođenju eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:
  - diklofenak (DCF), Sigma-Aldrich, p.a.
- katalizator:
  - titanijev dioksid,  $\text{TiO}_2$ , Evonik P-25
- 'scavenger':
  - mravlja kiselina,  $\text{HCOOH}$ ,
  - natrijev formijat,  $\text{HCOONa}$ ,
- pomoćne kemikalije:
  - Za podešavanje pH vrijednosti:
    - sulfatna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%, Kemika, p.a.
    - natrijeva lužina,  $\text{NaOH}$ , Kemika, p.a.
  - oksidans
    - vodikov peroksid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% Kemika
  - mobilne faze HPLC-a:
    - metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , J.T.Baker, HPLC grade
    - deionizirana voda
    - fosfatna kiselina,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%, Fluka, p.a.



### 3.2. Instrumenti

U eksperimentalnom radu korišteni su sljedeći instrumenti:

- HPLC, Serije 10
  - Dozimater, DGU-14A, Shimadzu
  - 2 × pumpa, LC-10ADVP, Shimadzu
  - UV detektor, SPD-M10AVP, Shimadzu
  - Kolona, Supelco Discovery C18 5 $\mu$ m (25 cm  $\times$  4,6 mm), SAD
  - Software, ClassVP, SHIMADZU, Japan
  - Autosampler
- TOC-V<sub>CPN</sub> Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu
- prenosivi pH-metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH

### 3.3. Analitičke metode

#### 3.3.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Kromatografija je fizikalna metoda koja se koristi za razdvajanje komponenti iz smjese koje se raspodjeljuju između dviju faza od kojih je jedna nepokretna (stacionarna) dok je druga pokretna i kreće se u određenom smjeru (mobilna). Uređaj za kromatografiju se sastoji od kromatografske kolone, uređaja za unošenje uzorka na kolonu, sustava za opskrbu kolone otapalom, sustava za otplinjavanje pokretne faze, integratora, detektora i kompjuterske stanice. Kolona se nalazi u centru kromatografskog sustava, zatvorena je cijev napunjena nepokretnom fazom na kojoj će se odvijati razdvajanje. Punila koja se koriste za kolone najčešće su anorganska. Detektori su ključni za analizu jer spojeve eluirane s kromatografske kolone detektiraju na temelju fizikalno-kemijskih svojstava prema kojima mogu biti osjetljiva na koncentraciju i masu. Kromatografske metode moguće je podijeliti prema različitim kriterijima: prema fizičkom stanju faza (adsorpcijska, ionska), prema fizikalno-kemijskim fenomenima koji se događaju prilikom razdvajanja (ionsko-izmjenjivačka, kromatografija isključenjem) te novije vrste kromatografije (kromatografija zamjene liganda, afinitetna kromatografija za razdvajanje kiralnih spojeva). Prednosti HPLC-a su njegova velika osjetljivost, prilagodljivost, mogućnost analize termički osjetljivih spojeva te široki spektar uzoraka. U radu je korišten HPLC uređaj na Slici 3. pomoću kojeg smo određivali koncentracije diklofenaka i natrijeva formijata u ispitivanim uzorcima.



**Slika 3.** HPLC uređaj, Shimadzu

### 3.3.2. Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC analiza)

TOC je kratica od Total Organic Carbon ili ukupni organski ugljik. Definira se kao razlika između ukupnog ugljika i anorganskog ugljika. Ukupni organski ugljik je mjera sadržaja vezanog ugljika u otpadnoj vodi i često se koristi kao indikator kvalitete vode i čistoću farmaceutske proizvodne opreme. TOC se određuje mjerenjem količine ugljikovog dioksida nastalog oksidacijom organskog ugljika. Instrumenti za TOC analizu rade na principu samostalnog uzimanja mikrolitarskih količina vode za ispitivanje, njihovom spaljivanju u peći na temperaturi od oko 680 °C gdje se uzorak pretvara u plinovito stanje, te prolaskom nastalih plinova kroz detektor za CO<sub>2</sub> koji bilježi nastalu količinu istog. Dvije su osnovne metode TOC analize a to su direktna i indirektna. U radu je korišten TOC analizator na Slici 4. pomoću kojeg smo mjerili stupanj mineralizacije farmaceutika diklofenaka.



**Slika 4.** TOC analizator, TOC-VCPN , Shimadzu

### 3.4. Plan i provedba eksperimenata

Cilj rada bio je ispitati utjecaj dodatka mravlje kiseline te natrijevog formijata na učinkovitost uklanjanja diklofenaka UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom bez i uz dodatak oksidansa.

Procesni parametri pri kojima će se provoditi uklanjanje DCF-a fotokatalitičkim UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesima određeni su prethodnim istraživanjima te su prikazani u Tablici 1.

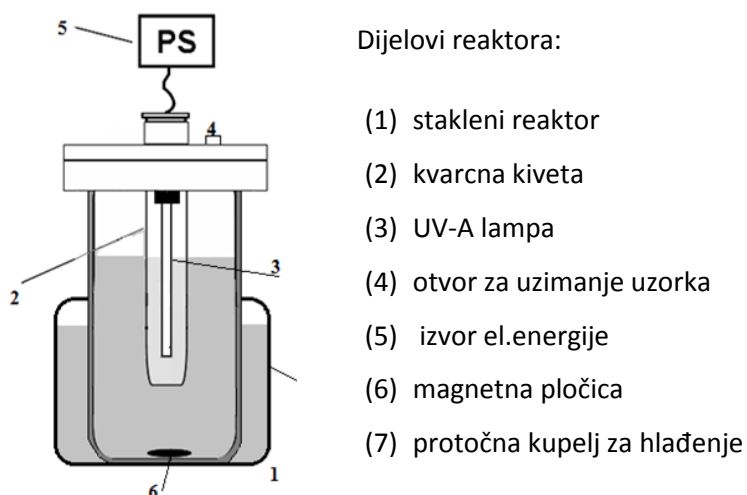
Tablica 1. Procesni uvjeti UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Proces	pH	$\gamma(\text{TiO}_2)$ , g/l	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ , mM
UV-A/TiO <sub>2</sub>	6	1,305	/
UV-A/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6	0,966	1,627

Prvi korak istraživanja bio je provedba eksperimenata uklanjanja DCF-a navedenim fotokatalitičkim procesima. Eksperimenti su provedeni 3 puta kako bi se utvrdila ponovljivost procesa.

Zatim su provedeni eksperimenti sa dodatkom mravlje kiseline te natrijevog formijata, te je praćen njihov utjecaj na učinkovitost uklanjanja DCF-a istraživanim procesima.

Svi eksperimenti provedeni su sa modelnom otopinom diklofenaka, množinske koncentracije od 0,1 mM što je ekvivalentno masenoj koncentraciji od 29,6 mg/L. Otopina je pripremana na način da se odvaži 0,0636 g diklofenak natrijeve soli te se otopi u 2 L deionizirane vode u odmjernoj tikvici. Nakon pripreme, provjerena je pripremljena koncentracija na HPLC uređaju.



**Slika 5.** Shema foto-reaktora sa protočnom vodenom kupelji

Fotokatalitički eksperimenti provodeći su u borosilikatnom fotoreaktoru (Slika 5.) volumena 0,10 L a volumen otopine DCF-a je iznosio 0,08 L. Korištena aparatura sastojala se od staklenog reaktora i poklopca sa otvorom na čijoj je sredini bila okomito postavljena kvarcna kiveta u kojoj je bila smještena niskotlačna žvina lampa (UV-A, 365 nm) UVP – Ultra-Violet Products, Cambridge, UK. Lampa je bila spojena na izvor napajanja UVP – Ultra-Violet Products, Upland, CA, USA. Poklopac ima i otvor za uzimanje uzoraka. Temperatura reakcijske smjese održavana je na  $\approx 25^{\circ}\text{C}$  pomoću protočne vodene kupelji kroz koju je tekla vodovodna voda. (Slika 6.) Homogenost otopine je osigurana stalnim miješanjem pomoću magnetskog miješala pri brzini od 300 okretaja u minuti.



**Slika 6.** Reaktor s protočnom vodenom kupelji

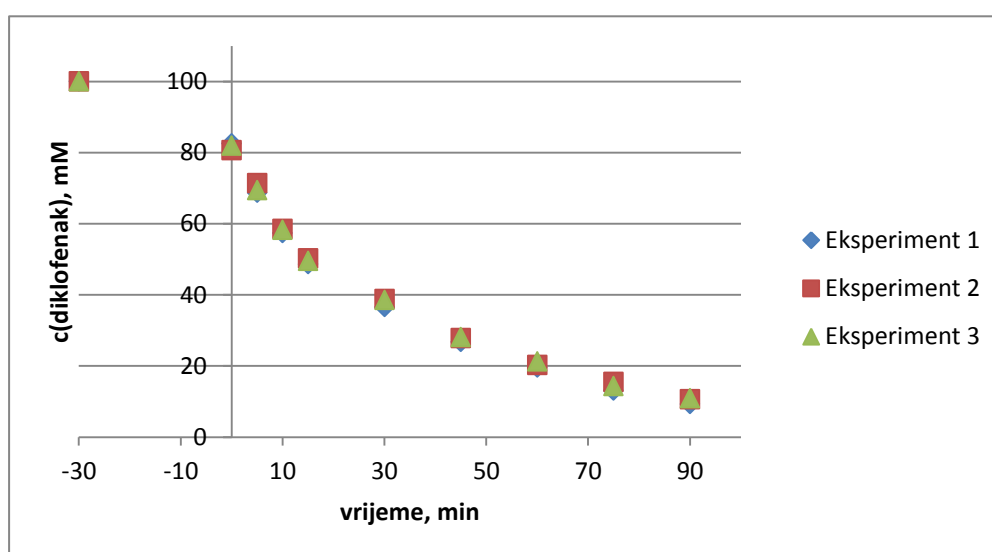
U reaktor se stavlja 0,08 L otopine diklofenaka te podešava pH vrijednost dodatkom razrijeđene sulfatne kiseline ili natrijeve lužine te se vrijednost prati pomoću pH metra. Potom se dodaje odvaga  $\text{TiO}_2$ , te slijedi 30 min provođenja eksperimenta u „mraku“ s ciljem postizanja adsorpcijske ravnoteže. Vrijeme od 30 minuta određeno je ranije testiranjem moći adsorpcije. Nakon 30 minuta u mraku, uvodi se u reaktor zagrijana UV-A lampa čime započinje fotokatalitički proces koji traje 90 minuta. Kod eksperimenata sa oksidansom, prije uvođenja lampe, dodaje se alikvot  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Uzorci za HPLC analizu uzimani su periodički u  $t = -30, 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75$  i 90 minuta. Prije HPLC analize, uzorci su filtrirani preko filtera Chromafil Extra RC-45/25 sa veličinom pore  $0,45\ \mu\text{m}$  kako bi se uklonile suspendirane čestice  $\text{TiO}_2$ .

### 3.5. Rezultati i rasprava

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka mravlje kiseline na učinkovitost uklanjanja diklofenaka DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokatalitičkim procesima.

U prvom koraku istraživanja provedeno je uklanjanje DCF-a iz vodenog medija UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokatalitičkim procesima kako bi istražili kinetiku uklanjanja DCF-a, te su eksperimenti provedeni u triplicatima kako bi ispitali ponovljivost sustava.

Prvi je istraživao UV-A/TiO<sub>2</sub> proces, pri pH=6 i masenoj koncentraciji katalizatora od 1,3055g/L. Nakon 90 minuta fotokatalitičkog procesa postiže se uklanjanje DCF-a iznad 90% (Slika 7.) te dolazi do mineralizacije 57% prisutne organske tvari.

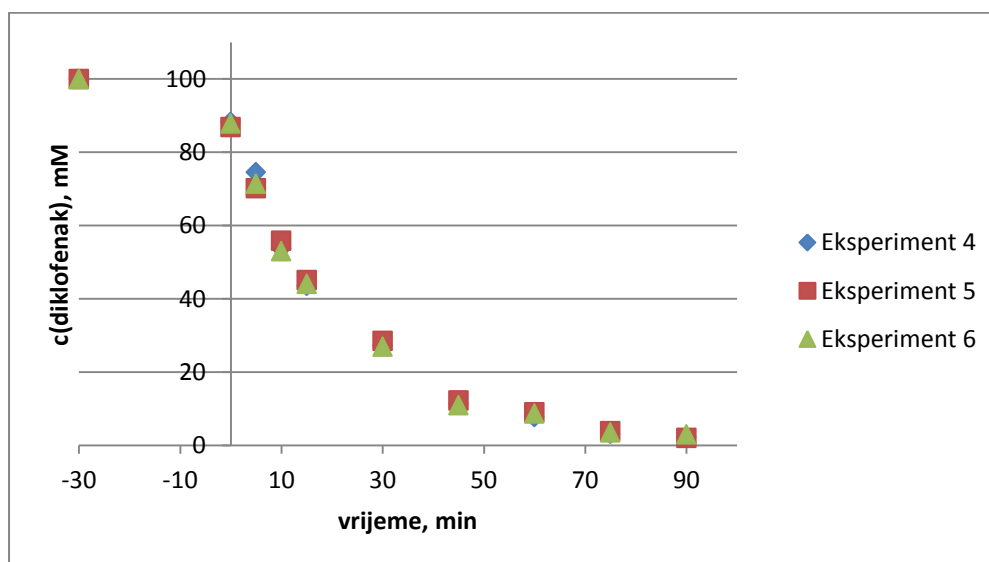


**Slika 7.** Uklanjanje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom, (pH=6,  $\gamma(\text{TiO}_2)$ =1,305 g/l)

Iz grafičkog prikaza rezultata može se vidjeti da i u 30 minuta procesa, koji se provodi u mraku, dolazi do uklanjanja gotovo 20% DCF-a. Obzirom da se u tom periodu eksperiment provodi bez izvora UV-A zračenja te ne dolazi do aktivacije fotokatalizatora, možemo zaključiti da se 20% DCF-a adsorbiralo na površinu TiO<sub>2</sub> nanočestica. Kako bi utvrdili da li i na kraju procesa fotokatalize, tj. nakon 90 minuta procesa postoji DCF u nepromijenjenom obliku na površini TiO<sub>2</sub>, provedena je desorpcija. Nakon fotokatalitičkog procesa, TiO<sub>2</sub> je dekantiran, osušen te je provedena desorpcija pri pH 8 u trajanju od 30 minuta. Desorbirano je manje od 10% početne koncentracije DCF-a te možemo reći da dolazi do njegove razgradnje na površini fotokatalizatora, ili prilikom razgradnje DCF-a u otopini i smanjenja koncentracije dolazi do otpuštanja DCF-a sa površine TiO<sub>2</sub> i njegove razgradnje u otopini.

Iz grafičkog prikaza rezultata možemo vidjeti da se točke 3 provedena eksperimenta dobrim dijelom međusobno preklapaju, što znači da imamo vrlo malo rasipanje rezultata te postizemo dobru ponovljivost eksperimenata. Dobra ponovljivost može biti rezultat postizanja i održavanja istih reakcijskih uvjeta prilikom provedbe procesa, kao što su temperatura, homogenost i brzina miješanja smjese te male analitičke pogreške.

U slijedećem koraku je provedeno uklanjanje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom. Proces je proveden pri pH 6, masenoj koncentraciji katalizatora od 0,966 g/L te molarnoj koncentraciji vodikovog peroksida od 1,627 mM. Iz grafičkog prikaza rezultata (Slika 8.) možemo vidjeti da se u 90 minuta fotokatalitičkog procesa uklanja gotovo sav prisutni DCF. Uz 90%-tno uklanjanje DCF-a iz otopine, utvrđeno je da se procesom uklanja i 80% organske tvari, tj. postiže se 80%-tna mineralizacija.



**Slika 8.** Uklanjanje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom, (pH=6,  $\gamma(\text{TiO}_2)$ =0,966 g/l,  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ =1,627 mM)

Možemo primijetiti da dolazi do povećanja učinkovitosti fotokatalitičkog procesa nakon uvođenja oksidansa u odnosu na proces bez prisutstva oksidansa. U ovom slučaju došlo je do porasta učinkovitosti od gotovo 20%, što možemo pripisati povećanju količine nastalih OH radikala, koji se mogu generirati iz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na površini TiO<sub>2</sub> prema jednađbi (4)<sup>53</sup>



Tijekom 30 minuta procesa u mraku, dolazi do adsorpcije manje od 15% prisutnog DCF-a, što je nešto manje nego kod UV-A/TiO<sub>2</sub> procesa gdje se adsorbiralo 20% DCF-a.

Slijedeći korak istraživanja bio je ispitati utjecaj mravlje kiseline na učinkovitost uklanjanja DCF-a fotokatalitičkim procesima bez i uz dodatak oksidansa.

Scatter plot showing the concentration of DCF (mM) over time (min) for two conditions: 10 mM mravlje kis. u t=0 (blue diamonds) and 10 mM mravlje kis. u t=-30 (red crosses). The y-axis ranges from 0 to 100 mM, and the x-axis ranges from -30 to 90 min. A vertical blue box labeled 'razgrađeno' is drawn around the data point at t=110 min, which is a red cross at 100 mM.

vrijeme, min	c(DCF), mM (10 mM mravlje kis. u t=0)	c(DCF), mM (10 mM mravlje kis. u t=-30)
-30		100
-10		100
0	90	100
10	15	100
20	5	100
30	5	100
40	5	100
50	5	100
60	5	100
70	5	100
80	5	100
90	5	100
110		100

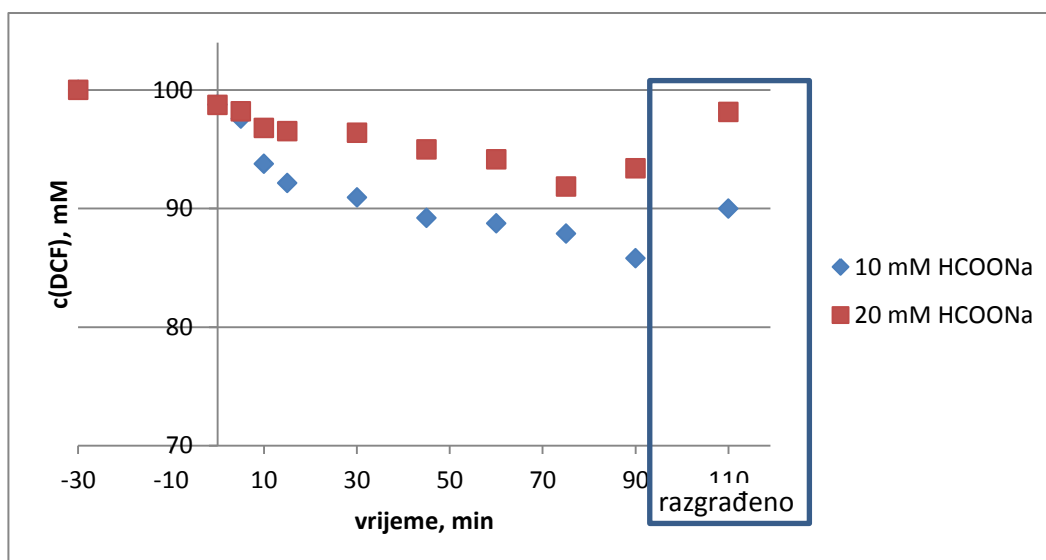
Iz grafičkog prikaza rezultata možemo vidjeti da dolazi do gotovo potpunog uklanjanja DCF-a i to već u prvim minutama procesa što je u neskladu s očekivanim inhibitornim djelovanjem mravlje kiseline na mehanizam razgradnje fotogeneriranim šupljinama. Ovakvo ponašanje sustava može se pripisati svojstvu DCF-a da pri kiselim uvjetima, tj. pH vrijednosti



ispod pH 4 dolazi do naglog pada topljivosti DCF-a te on precipitira iz otopine.<sup>54</sup> Također pri kiselim uvjetima dolazi do povećanja adsorpcije DCF-a na površinu  $\text{TiO}_2$ . Kako bi testirali da li su prvenstveno precipitacija i adsorpcija DCF-a razlog visokog stupnja uklanjanja DCF-a, proveden je eksperiment sa dodatkom 10 mM mravlje kiseline u  $t=30$  tj. prije procesa adsorpcije. Možemo vidjeti da je već u 30 minuta procesa u mraku uklonjen gotovo sav DCF, a u procesu bez dodatka mravlje kiseline, uklanja se manje od 20%. Sukladno tome možemo reći da mravlja kiselina zbog promjene pH vrijednosti sustava, tj. zakiseljavanja istog dovodi do uklanjanja DCF-a putem adsorpcije i precipitacije što smo potvrdili provedbom desorpcije katalizatora. Nakon provedbe desorpcije utvrđeno je da dolazi gotovo do potpune desorpcije DCF-a, od čak 97% posto. Kada desorbiranoj količini od 97 mM pribrojimo 3 mM neuklonjenog DCF-a dolazimo do početne vrijednosti od 100 mM, čime možemo potvrditi da provedbom procesa uz dodatak 10 mM mravlje kiseline ne dolazi do razgradnje onečišćivala i to zbog povećane adsorpcije i precipitacije kao posljedice zakiseljavanja modelne otopine uslijed dodatka alikvota mravlje kiseline. Zbog navedenih razloga, mravlja kiselina se nije pokazala kao pogodan scavenger  $h^+$  šupljina za uklanjanje DCF-a UV-A/ $\text{TiO}_2$  procesom.

Kako bi izbjegli efekt zakiseljavanja otopine uslijed dodatka mravlje kiseline, sljedeći eksperimenti provedeni su sa natrijevim formijatom, soli natrijeve lužine i mravlje kiseline kao hvatačem  $h^+$  šupljina. Pošto se radi o soli slabe kiseline i jake baze, u vodi reagira lužnato (jednadžba 3). Kako bi pH vrijednost odgovarala pH vrijednosti određenoj kao optimalnoj za provođenje istraživanih procesa, odvaga natrijevog formijata, dodana je u otopinu DCF-a te je nakon toga pH vrijednost podešena na pH 6. Nakon podešavanja pH vrijednosti nastavilo se sa eksperimentom kako je i ranije opisano.

Rezultati utjecaja 10 i 20 mM natrijeva formijata na uklanjanje DCF-a UV-A/ $\text{TiO}_2$  procesom prikazani su na Slici 10. Možemo vidjeti da dolazi do značajnog smanjenja učinkovitosti procesa u odnosu na proces bez dodatka soli formijata (Slika 7.). Također možemo primijetiti da dolazi do smanjenja adsorpcije DCF-a na površinu  $\text{TiO}_2$ , te ona iznosi svega 2-3% što možemo pripisati prisutstvu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  te drugih iona u otopini koji su doveli do promijene adsorpcijske ravnoteže DCF/ $\text{TiO}_2$ .



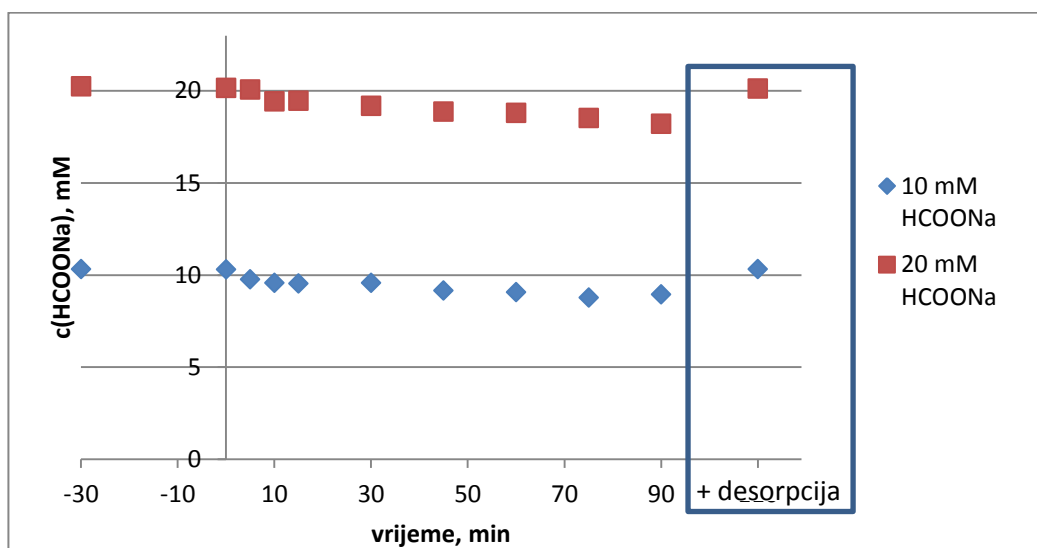
**Slika 10.** Utjecaj HCOONa na učinkovitost uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom

Dodatkom 10 mM HCOONa postiže se uklanjanje DCF-a od 11%, što je značajno manje u usporedbi sa procesom bez natrijevog formijata. Kako smo primijetili da je došlo do adsorpcije manjeg postotka DCF-a na površinu TiO<sub>2</sub>, te da bi vidjeli da li je i nakon 90 minuta procesa na površini TiO<sub>2</sub> zaostalo neizreagiranog DCF-a proveli smo desorpciju. Možemo vidjeti da nakon desorpcije, kod procesa sa 10 mM HCOONa i pribrojavanja desorbirane količine DCF-a koncentraciji zaostaloj u otopini, dolazimo do 10%-tne razgradnje DCF-a.

Kako bi bili sigurni da li je 100× veća koncentracija natrijevog formijata u odnosu na DCF dovoljna za inhibiranje razgradnje DCF-a proveden je i eksperiment sa 20 mM HCOONa, te iz prikazanih rezultata vidimo da je povećanjem koncentracije primijećen pad učinkovitosti uklanjanja DCF-a te je postignuta gotovo potpuna inhibicija razgradnje DCF-a, 98%. Možemo primijetiti da ipak dolazi do razgradnje male količine prisutnog diklofenaka, znači da i ostali mehanizmi razgradnje, koji u ovom slučaju nisu inhibirani ( $e^-$ ,  $O_2^\bullet$ ), doprinose učinkovitosti procesa, iako u manjoj količini.

Kako bi utvrdili dolazi li do razgradnje formijata tijekom procesa praćena je njegova koncentracija HPLC analizom. Iz grafičkog prikaza rezultata na Slici 11. možemo vidjeti da u slučaju 10 i 20 mM početne koncentracije postoji trend sporog smanjenja koncentracije tijekom provedbe UV-A/TiO<sub>2</sub> procesa. Nakon završetka procesa, kada je provedena desorpcija DCF-a, izmjerena je i desorbirana koncentracija HCOONa. Kada koncentraciji preostaloj u otopini pribrojimo desorbiranu količinu možemo vidjeti da nije došlo do potrošnje HCOONa, iako je uspješno inhibirana razgradnja DCF-a. Razlog zbog kojeg nije došlo do razgradnje natrijevog formijata, možemo pripisati tome što neki jednostavni organski

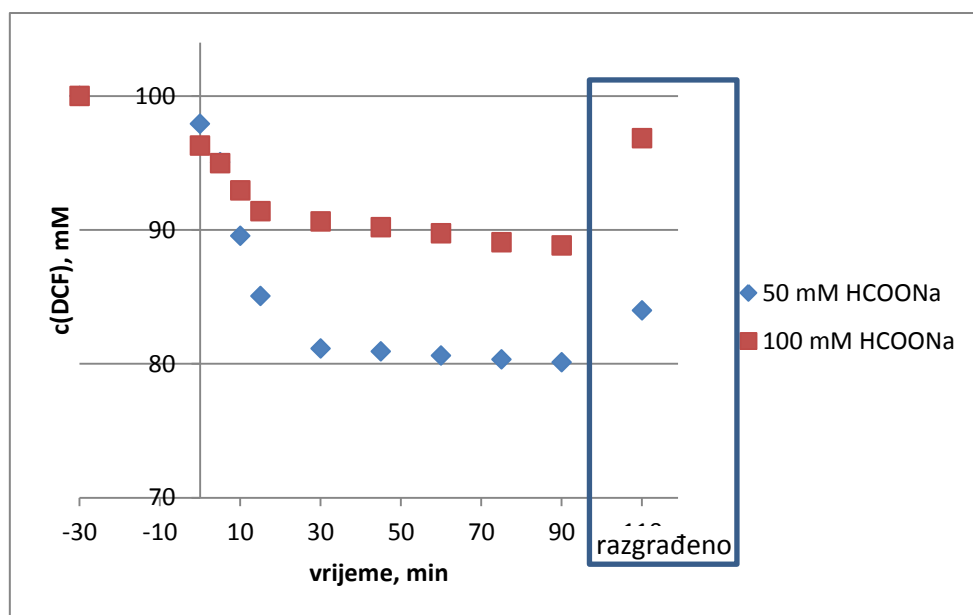
spojevi, kao npr. octena i oksalna kiselina su teško razgradljivi OH radikalskim mehanizmom razgradnje.



**Slika 11.** Promjena koncentracije HCOONa tijekom provedbe UV-A/TiO<sub>2</sub> procesa

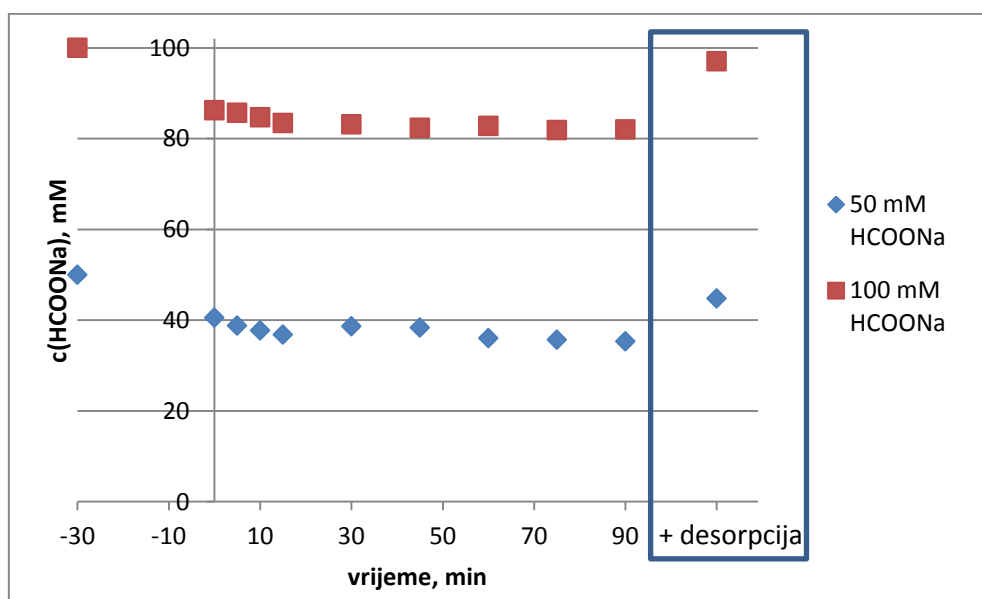
Dodatkom oksidansa povećava se učinkovitost uklanjanja DCF-a kao što je vidljivo na Slici 8. Istražen je utjecaj dodatka natrijeva formijata na učinkovitost razgradnje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom. Kako bi izbjegli zakiseljavanje sustava, proces je vođen kao što je ranije opisano; prije početka procesa, dodana je odvaga HCOONa te je podešena pH vrijednost na pH 6, zatim je provedena adsorpcija 30 min u mraku, nakon čega se dodaje alikvot H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, te uvođenje UV-A lampe predstavlja početak fotokatalitičkog procesa.

Iz grafičkog prikaza rezultata na Slici 12. možemo vidjeti da je uvođenje natrijeva formijata u sustav dovelo do značajnog pada učinkovitosti uklanjanja DCF-a, u odnosu na proces bez natrijeva formijata gdje se postiže gotovo potpuno uklanjanje DCF-a (Slika 8). Možemo primijetiti da dolazi do puno nižeg stupnja adsorpcije DCF-a, do 4%, u odnosu na 15% u procesu bez natrijeva formijata. Dodatkom 50 mM HCOONa postignuta je inhibicija uklanjanja DCF-a, te se postiže uklanjanje od 20%. Nakon provedbe desorpcije, možemo vidjeti da je prilikom dodatka 50 mM natrijeva formijata razgrađeno 15% DCF-a, te je odlučena provedba procesa sa 100 mM natrijeva formijata, kako bi se utvrdilo da li je količina od 50 mM bila premala, te nije uspješno inhibirala proces. Nakon uvođenja 100 mM HCOONa, vidljiv je daljnji pad učinkovitosti uklanjanja DCF-a, a učinkovitost razgradnje testirana je nakon desorpcije, te se može vidjeti da je gotovo u potpunosti inhibirana razgradnja DCF-a.



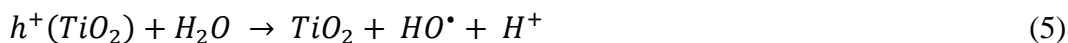
**Slika 12.** Utjecaj HCOONa na učinkovitost uklanjanja DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom

Također je praćena potrošnja HCOONa tijekom provedbe UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa, te su rezultati prikazani na Slici 13. Iz prikazanih rezultata možemo vidjeti da je u 30 minuta procesa u mraku došlo do adsorpcije natrijeva formijata na površinu TiO<sub>2</sub> nanočestica, što u slučaju upotrebe manjih koncentracija od 10 i 20 mM (Slika 11.) nije bio slučaj. Tijekom provedbe fotokatalitičkog procesa dolazi do daljnjeg laganog pada koncentracije HCOONa. Nakon provedene desorpcije, kada koncentraciji preostaloj u otopini, pribrojimo desorbiranu količinu HCOONa možemo vidjeti da je došlo do vrlo male potrošnje formijata, do 3%.



**Slika 13.** Promjena koncentracije HCOONa tijekom provedbe UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa

Iz prikazanih rezultata možemo vidjeti da dodatak natrijeva formijata značajno utječe na učinkovitost uklanjanja i razgradnje DCF-a istraživanim UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom bez i uz dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Količina HCOONa od 20 mM gotovo u potpunosti inhibira uklanjanje (6%) i razgradnju (<2%) DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom, dok je kod UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa potreban dodatak 100 mM HCOONa za inhibiciju uklanjanja i razgradnje DCF-a. Obzirom da se natrijev formijat pokazao učinkovitim inhibitorom razgradnje DCF-a UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesima, možemo zaključiti da do razgradnje DCF-a dolazi prvenstveno oksidacijom  $h^+$  radikalskim mehanizmom na površini TiO<sub>2</sub>. To ne znači da do razgradnje dolazi isključivo direktnom oksidacijom DCF-a na površini TiO<sub>2</sub>, već inhibicijom  $h^+$  radikalskog mehanizma, može se inhibirati i nastanak hidroksilnih radikala koji se generiraju na površini TiO<sub>2</sub> prema jednadžbama 5 i 6 u reakciji sa  $h^+$  šupljinom<sup>55</sup>.



Unatoč visokom stupnju inhibicije, moramo primijetiti da ipak dolazi do razgradnje 2% DCF-a kod UV-A/TiO<sub>2</sub> procesa, te 3% kod UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa. Zbog inhibicije  $h^+$  šupljina, uklanjanje možemo pripisati direktnoj oksidaciji onečišćivala na površini fotokatalizatora fotogeneriranim elektronima,  $e^-$  ili O<sub>2</sub>• radikalskom mehanizmu razgradnje.

## 4. Zaključak

Prilikom ispitivanja utjecaja mravlje kiseline i natrijevog formijata na uklanjanje diklofenaka u vodi primijenjeni su UV-A/TiO<sub>2</sub> i UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokatalitički procesi.

UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom postiže se uklanjanje 90% prisutnog diklofenaka u vodi, te dolazi do 57%-tne mineralizacije organske tvari, dok UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesom dolazi do gotovo potpunog uklanjanja diklofenaka, te se postiže 80%-tna mineralizacija. Dodatkom oksidansa povećava se učinkovitost procesa.

Mravlja kiselina nije prikladan inhibitor  $h^+$  radikalskog mehanizma razgradnje diklofenaka zbog precipitacije diklofenaka u kiselim uvjetima. Natrij formijat korišten je kao alternativa mravljoj kiselini te se pokazao učinkovitim inhibitorom razgradnje diklofenaka. Koncentracija od 20 mM gotovo u potpunosti inhibira razgradnju diklofenaka UV-A/TiO<sub>2</sub> procesom, dok je za inhibiciju razgradnje kod UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa potrebna količina od 100 mM. Pošto se inhibicijom  $h^+$  radikalskog mehanizma razgradnje diklofenaka razgradnja praktički zaustavlja, možemo reći da je  $h^+$  radikalski mehanizam razgradnje identificiran kao glavni mehanizam razgradnje diklofenaka istraživanim procesima.

## 5. Literatura:

1. Zakon o zaštiti okoliša, Članak 4. (NN 78/15)
2. <http://www.hdkvaliteta.hr/file/document/documentFile/vesna-zerjav-potrosnja-lijekova-postupci-zbrinjavanja-i-utjecaj-na-okolis.pdf> (pristup 20.7.2016.)
3. Zwiener, C., Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment, *Anal. Bioanal. Chem.* **387** (2007) 1159–1162, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0818-2> (pristup 20.7.2016.)
4. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda
5. Šabić, M., Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, *Kem. Ind.* **64** (5-6) (2015) 229–236
6. Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, H., Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *Int. J. Hyg. Envir. Heal.* **214** (2011) 442–448
7. I. Sirés, E., Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environ. Int.*, **40** (2012) 212–229
8. Oetken, M.; Nentwig, G.; Löffler, D.; Ternes, T.; Oehlmann, J., Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part I. The antiepileptic drug carbamazepine. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **49** (2005) 533-561
9. Pery, A.; Gust, M.; Vollat, B.; Mons, R.; Ramil, M.; Fink, G.; Ternes, T.A.; Garric J., Fluoxetine effects assessment on the life cycle of aquatic invertebrates. *Chemosphere*, **73** (2008) 300-304
10. <https://prezi.com/j4bgu-xpvqwt/oneciscenje-voda/> (pristup 20.7.2016.)
11. Sreekanth, D., Sivaramakrishna, V., Himabindu, Y., Anjaneyulu, Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor, *Bioresource Technol.*, **100** (2009) 2534–2539
12. Kümmerer, K., Pharmaceuticals in the environment. *Annual Review of Environment and Resources*, **35** (2010) 57-75
13. <http://www.rxlist.com/voltaren-drug/clinical-pharmacology.html> (pristup 21.7.2016.)
14. Direktiva 2000/60/EC Europskog parlamenta i vijeća od 23. Listopada 2000. kojom se uspostavlja okvir za djelovanje zajednice na području politike voda

15. Odluka br. 2455/2001/EZ Europskoga parlamenta i vijeća od 20. Studenoga 2001. Godine kojom se uspostavlja popis prioritetnih tvari u području vodne politike i kojom se izmjenjuje i dopunjuje Direktiva 2000/60/EZ
16. Ericson, H., Thorsén, G., Kumblad, L.. Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. *Aquat Toxicol* **99** (2010) 223–31
17. Khan, SJ., Ongerth, JE., Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantifies of use and fugacity calculations. *Chemosphere*, (2004) 54(3) 355–67
18. Sillanpää, M., Vieno, N., *Environment International*, **69** (2014) 28-39
19. Davies, NM., Anderson, KE., Clinical pharmacokinetics of diclofenac therapeutic insights and pitfalls. *Clin Pharmacokinet*, **33** (1997) 184–213
20. Stierlin, H., Faigle, JW., Biotransformation of diclofenac sodium (Voltaren®) in animals and in man. II. Quantitative determination of the unchanged drug and principal phenolic metabolites, in urine and bile. *Xenobiotica*, **9** (10) (1979) 611–21
21. Hernando, MD., Heath, E., Petrovic, M., Barceló, D., Trace-level determination of pharmaceutical residues by LC–MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study. *Anal Bioanal Chem.*, **385** (2006) 985–91
22. Bendz, B., Paxéus, NA., Ginn, TR, Loge, FJ., Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *J Hazard Mater*, **122** (2005) 195–204
23. Ternes, TA., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, **32** (11) (1998) 3245–60
24. Benotti, MJ., Trendholm, RA., Vanderford, BJ., Holady, JC., Stanford, BD., Snyder, SA., Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environ Sci. Technol.*, **43** (2009) 597–603
25. Ferrari, B, Paxéus N., Giudice, RL., Pollio, A., Garric, J., Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicol Environ. Saf.*, **55** (2003) 359–70
26. Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H-R., Schwaiger, J., Toxic effects of nonsteroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat Toxicol*, **68** (2004) 151–66
27. Briški, F., Obrada industrijskih otpadnih voda, Interna skripta za studente diplomskog studija na smjeru Kemijsko inženjerstvo FKIT-a, 2013



28. [http://www.riteh.uniri.hr/zav\\_katd\\_sluz/zvd\\_teh\\_term\\_energ/katedra4/Inzenjerstvo\\_zastite\\_okolisa/8.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/8.pdf) (pristup 22.7.2016.)
29. Boehler, M., Zwickenspflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H., Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder activated carbon. *Water Science & Technology*, **66** (2012) 2115-2121
30. Snyder, S., Redding, A., Cannon, F., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E., Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceutical. *Desalination*, **202** (2007) 156-181
31. Grover, D.P., Zhou, J.L., Frickers, P.E., Readman, J.W., Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Material*, **185** (2011) 1005-1011
32. Megharaj, M., Ramakrishnan, B., Venkateswarlu, K., Sethunathan, N., Naidu, R., Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective, *Environ. Int.* **37** (2011) 1362– 1375
33. Kümmerer, K., *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008
34. Salgado, R., Marques, R., Noronha, J.P., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M.A.M., Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environmental Science Pollution Research*, **19** (2012) 1818-1827
35. Semrany, S., Favier, I., Djelal, H., Taha, S., Amrane, A., Bioaugmentation: Possible solution in the treatment of bio-refractory organic compounds (Bio-ROCs), *Biochem. Eng. J.*, **69** (2012) 75–86
36. Trinh, T., van den Akker, B., Stuetz, R.M., Coleman, H.M., Le-Clech, P., Khan, S.J., Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor. *Water Science & Technology*, **66** (2012) 1856-1863
37. Zrnčević, S., *Biološko čišćenje voda zagađenih organskim spojevima*, Technoeco, **6** (2008) 68-71
38. Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., McArdell, C.S., Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environmental Science & Technology*, **46** (2012) 1536-1545
39. Urase, T., Kagawa, C., Kikuta, T., Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination*, **178** (2005) 107–13

40. Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Nghiem, L.D., Price, W.E., Guo, W., et al., Comparison between sequential and simultaneous application of activated carbon with membrane bioreactor for trace organic contaminant removal., *Bioresour Technol* **130** (2013) 412–7
41. Chelliapan, S., Wilby T., Sallis P.J., Effect of hydraulic retention time on up-flow anaerobic stage reactor performance at constant loading in the presence of antibiotic tylosin. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **28** (2011) 51-61
42. Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatmentI. Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, **8** (2004) 501-551
43. Okhovat, N., Hashemi, M., Golpayegani, A.A., Photocatalytic decomposition of Metronidazolein aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Materials and Environmental Science*, **6** (2015) 792-799
44. Choi, H., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engeneering*, **2** (2010) 229-254
45. Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija I.dio, IX. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 142-158
46. Novaković, K., TiO<sub>2</sub> fotokataliza – održiva tehnologija obrade voda, završni rad, FKIT, 2014.
47. Deegan, A.M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., Morrissey, A., Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science&Technology*, **8** (2011) 649-666
48. Rodríguez, E. M., Márquez, G., Tena, M., M. Álvarez, P., Beltrán, F. J., Determination of main species involved in the first steps of TiO<sub>2</sub> photocatalytic 2 degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin, *Applied Catalysis B: Environmental* **178** (2015) 44-53
49. Rengaraj, S., Li, X.Z., Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger, *Chemosphere* **66** (2007) 930–938
50. Hrvatska enciklopedija, Broj 7 (Mal-Nj), str. 495
51. Bujacz, G., Wrzesniewska, B., Bujacz, A., "Cryoprotection properties of salts of organic acids: a case study for a tetragonal crystal of HEW lysozyme", *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography* **66** (7) (2010) 789–796

52. Mishra, T., Hait, J., Aman, N., Jana, R.K., Chakravarty, S., Effect of UV and visible light on photocatalytic reduction of lead and cadmium over titania based binary oxide materials, *Journal of Colloid and Interface Science* (2007) 1;316(1):80-4
53. Nosaka, Y., Nosaka, A. Y., Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts, poglavlje u P. Pichat, *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*, Wiley online library, 2013
54. Epold, I., Dulova, I., Trapido, M., Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis, *Journal of Environmental Engineering & Ecological Science*, 1:3 (2012)
55. Tomašić, V., Jović, F., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka, *Kemija u industriji*, **60** (2011) 387-403

## **6. Životopis**

Kristina Gašpar, rođena 29.07.1993. godine u Slavonskom Brodu. Osnovnu školu završila 2008. godine u Slavonskom Brodu. Nakon završene osnovne škole upisuje Opću gimnaziju u Slavonskom Brodu i završava ju 2012. kada upisuje preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Ekoinženjerstvo.